

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-204665  
(43)Date of publication of application : 27.07.1992

---

(51)Int.CI. G03G 9/08  
G03G 9/083

---

(21)Application number : 02-334582 (71)Applicant : MITA IND CO LTD  
(22)Date of filing : 30.11.1990 (72)Inventor : YAMADA SHIGEKI  
ASADA HIDENORI  
ARAKAWA TAKESHI  
TSUJI NOBUYUKI

---

## (54) ONE COMPONENT SYSTEM MAGNETIC DEVELOPER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the electrification, stability and fluidity of a developer, and to enhance the stability of an image density by specifying an area covering rate to the particle diameter of a silica system additive and to a toner particle, on a one component system magnetic developer composed of a one component magnetic toner particle and a component property silica or hydrophilic silica additive.

**CONSTITUTION:** The silica additive made into a particle whose diameter is 20W100nm, is stuck to the surface of the toner grain so that an area covering rate to the toner grain is 3W30%. When it is >100nm, an additive particle is separated from the toner particle, sufficient electrification and electrifying stability can not be obtained, and the fluidity has a tendency not to be enough, as well. On the other hand, when the diameter of the particle of the additive is <20nm, there is the tendency for the electrification and stability to be dropped, and further, there is the tendency for the area covering rate (C) to be reduced, as well. On the other hand, when the area covering rate (C) is <3%, a toner electrifying quantity is reduced, and the image density is fairly reduced compared with that of the present invention. When the rate (C) is > 30%, the toner electrifying quantity is too high, and the image density is reduced also.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑪ 公開特許公報 (A)

平4-204665

⑫ Int. Cl. 5

G 03 G 9/08  
9/083

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月27日

7144-2H G 03 G 9/08

375  
101

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 一成分系磁性現像剤

⑮ 特 願 平2-334582

⑯ 出 願 平2(1990)11月30日

⑰ 発明者 山田 茂樹 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

⑰ 発明者 浅田 英則 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

⑰ 発明者 荒川 健 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

⑰ 発明者 辻 伸行 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

⑰ 出願人 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

⑰ 代理人 弁理士 鈴木 郁男

## 明細書

## 1. 発明の名称

一成分系磁性現像剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) 一成分系磁性トナー粒子と疎水性シリカ及び親水性シリカの添加剤とから成る一成分系磁性現像剤において、

該シリカ系添加剤が20乃至100nmの粒径の粒子の形で且つトナー粒子への面積被覆率が3乃至30%となるようにトナー粒子表面外に付着していることを特徴とする一成分系磁性現像剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、電子写真法に使用する一成分系磁性現像剤に関するもので、より詳細には、現像に際して形成される画像濃度を顕著に向上させた一成分系磁性現像剤に関する。

## (従来の技術)

一成分系磁性現像剤においては、トナー粒子相互が摩擦帯電し、帯電したトナー粒子が磁石内蔵

現像スリーブ上に磁気ブラシを形成し、この磁気ブラシを静電像を有する感光体等に近接乃至摩擦してトナー像を形成する。

この一成分系現像剤の帶電性や電気的特性或いは更にその流動性を改善するために磁性トナー粒子に種々の微細粉末をまぶすことは古くから行われている。

例えば、米国特許第3,639,245号明細書には、一成分系の導電性磁性トナー粒子を気相法シリカでまぶすことが、また米国特許第4,082,681号明細書には、一成分系磁性トナー粒子を導電性カーボンブラックでまぶすことが夫々記載されている。特開昭58-1157号公報には、一成分系の電気絶縁性磁性トナー粒子に疎水性の気相法シリカと気相法チタニア、気相法アルミナ或いは気相法シリカとの組合せをマブシ付着させることが記載されている。

## (発明が解決しようとする問題点)

上記先行技術にみられる提案は、一成分系磁性現像剤のトナー粒子にシリカ系等の添加剤を配合

することによって、トナー粒子の帯電性や流動性を改善したものとして意義のあるものではあるが、これらの提案は使用する添加剤の種類、粒径及び添加量に関して夫々規定するのみであり、実際に現像剤として使用する状態でのトナー粒子と添加剤粒子との分散状態や分散構造について言及しているものは殆ど見当らない。

本発明者等は、一成分系磁性現像剤におけるトナー粒子と微細粒子添加剤との分散状態や分散構造は、前述した添加剤の種類、粒径及び添加量以外に、両成分の配合条件等によっても大きな影響を受け、トナー粒子に対する微細粒子添加剤の分散状態乃至付着状態を或る一定の範囲に選択すると、トナーの帯電性やその安定性更にトナーの流動性が顕著に向上し、これにより画像濃度を安定的に顕著に高め得ることを見出した。

即ち、本発明の目的は、一成分系磁性トナー粒子と微粒子シリカ系添加剤とから成っており、トナーの帯電性やその安定性更にトナーの流動性に顕著に優れており、高濃度のトナー画像を形成し

攪拌の続行と共にシリカ系添加剤が次第に微細な粒子の形でトナー粒子表面に存在するようになり、それと同時にトナー粒子表面に依存するシリカ系添加剤粒子の数が減少していくことが認められた。この終段の過程で、トナー粒子表面に存在するシリカ系添加剤の粒子数が減少するという事実は、添加したシリカ系添加剤が本来失われる筈もないことから一見不思議な感じを与えるが、添加されたシリカ系添加剤がトナー粒子中に埋設され、吸収されるとすれば矛盾なしに説明が付く。

実際に、最初の段階、最終の段階及び中間の段階で得られた一成分系磁性現像剤について、現像剤として用いたときの画像濃度や流動性を試験すると、最初の段階のものでは、シリカ系添加剤がトナー粒子から離脱しやすく、画像濃度の向上や流動性の改善は望むべくもなく、また最終の段階のものでは、やはり画像濃度もトナー粒子の流動性もシリカ系添加剤未配合のものに比して殆んど改善されていないことが判った。以上の事実か

得る一成分系磁性現像剤を提供するにある。本発明の他の目的は微粒子シリカが、トナー粒子との摩擦帯電や流動性向上に最も有効に作用する分散状態乃至分散構造でトナー粒子表面に存在している一成分系磁性現像剤を提供するにある。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明によれば、一成分系磁性トナー粒子と疎水性シリカ及び親水性シリカの添加剤とから成る一成分系磁性現像剤において、

該シリカ系添加剤が20乃至100nmの粒径の粒子の形で且つトナー粒子への面積被覆率が3乃至30%となるようにトナー粒子表面外に付着していることを特徴とする一成分系磁性現像剤が提供される。

#### (作用)

本発明者等は、本発明に至る研究過程で次の通りの興味のある事実を見出した。一成分系磁性トナー粒子と微粒子シリカ系添加剤とを搅拌混合すると、最初にシリカ系添加剤は凝集したやや粗大な粒子の形でトナー粒子表面に付着しているが、

ら、シリカ系添加剤は、一成分系磁性トナー中に配合された現像剤の状態で、或る一定粒径の状態でしかも特定の付着状態乃至分散状態でトナー粒子表面に存在することが、トナー粒子の帯電性や流動性に関して重要であることが了解される。

本発明の一成分系磁性現像剤においては、シリカ系添加剤が、20乃至100nm、特に20乃至80nmの粒系の粒子の形で、且つトナー粒子への面積被覆率が3乃至30%、特に5乃至20%となるようにトナー粒子表面外に付着していることが顕著な特徴である。

本明細書において、シリカ系添加剤がトナー粒子表面外に付着するとは、この添加剤粒子がトナー粒子の表面外にあって、しかもトナー粒子に付着している状態を言い、添加剤粒子がトナー粒子から離脱した自由粒子であるものや、添加剤粒子がトナー粒子表面に半分或いはそれ以上埋め込まれているものや完全に埋設されたものは除外する意味である。また、ここで言うシリカ系添加剤粒子の粒径とは、シリカ系添加剤について一般に

言われている一次粒子径とは意味を異にしており、トナー粒子表面に実際に存在する粒子形状においての粒径を意味し、走査型電子顕微鏡写真(SEM)から実測される粒子径である。更に、トナー粒子への面積被覆率とは、トナー粒子の面積がシリカ径添加剤の投影面積でどの位置われているかというパーセンテージであり、具体的測定値は、前述した走査型電子顕微鏡写真から次のように求められる。

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n S_i \cdot m}{S} \times 100 \quad \dots (1)$$

式中、Cは面積被覆率を表わし、Sはトナーの投影面積であり、S<sub>i</sub>は添加剤粒子の投影面積であって、mは面積S<sub>i</sub>のものの粒子個数である。

添付図面第1図は、本発明による一成分系磁性現像剤の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(倍率10,000倍)であり、第2図はシリカ系添加剤がトナー粒子中に埋め込まれた一成分系磁

電安定性が得られず、流動性も十分でなくなる傾向がある。一方、添加剤粒子の粒径が20nmを下廻ると、やはり帶電性やその安定性が低下する傾向が表われ、更に面積被覆率(C)も小さくなる傾向がある。また、面積被覆率(C)が3%よりも小さいと、トナー帶電量が小さくなり、画像濃度が本発明の場合よりかなり低下し、一方30%を越えるとトナー帶電量が高くなりすぎて、やはり画像濃度が本発明の場合よりも低下する。

以上により、本発明の現像剤では、微粒子シリカ添加剤が、トナー粒子との摩擦帶電や流動性向上に最も有効に作用する分散状態乃至分散構造でトナー粒子表面に存在し、その結果として本発明の現像剤は、トナーの帶電性やその安定性更にはトナーの流動性に優れており、高濃度のトナー画像を形成することができる。

(発明の好適態様)

#### 一成分系磁性トナー

本発明における一成分系磁性トナーはそれ自体公知のものであり、任意のものが使用される。一

性現像剤の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。これらの写真から、本発明の現像剤における前述した微細分散構造がよく了解されよう。

本発明の一成分系磁性現像剤において、疎水性シリカと親水性シリカとの組合せとを選択するには、この組合せがトナーに対して、画像濃度を最も高めるような帶電量を付与することによる。即ち、疎水性シリカ単独で用いる場合には、トナー帶電量が高くなりすぎ、単位電荷像に付着するトナー粒子数が減少することによる濃度低下があり、一方親水性シリカ単独を用いた場合にはトナー粒子の帶電量が低くなりすぎクーロン力不足による画像濃度低下があるが、両者を組合せることにより最適のトナー帶電量が安定して得られるようになる。

本発明において、シリカ系添加剤が前記粒系の粒子の形でトナー粒子表面に存在することも重要であり、100nmよりも大きい場合には、添加剤粒子がトナー粒子から離脱して十分な帶電性や帶

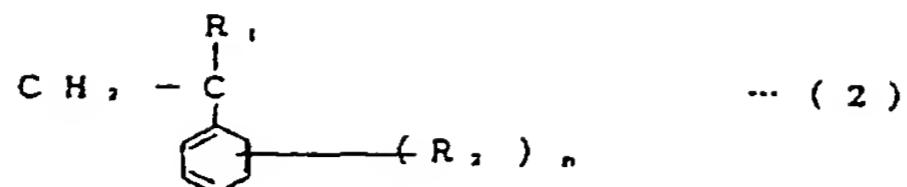
電安定性が得られず、流動性も十分でなくなる傾向がある。一方、添加剤粒子の粒径が20nmを下廻ると、やはり帶電性やその安定性が低下する傾向が表われ、更に面積被覆率(C)も小さくなる傾向がある。また、面積被覆率(C)が3%よりも小さいと、トナー帶電量が小さくなり、画像濃度が本発明の場合よりかなり低下し、一方30%を越えるとトナー帶電量が高くなりすぎて、やはり画像濃度が本発明の場合よりも低下する。

これらのマグネタイトを分散させる定着用媒質としては、熱或いは圧力の適用下に定着性を示す樹脂、ワックス状物質或いはゴムが使用される。これらの定着用媒質は、単独でも或いは2種類以上の組合せでも使用されるが、これらの定着用媒質は、マグネタイトを含有させないで測定して1×10<sup>13</sup>Ω·cm以上の体積個有抵抗を有するものが望ましい。

定着用媒質としては、種々のモノ乃至はジエチレン系不飽和單量体、特に

- (a) ピニル芳香族單量体、
- (b) アクリル系單量体の単独重合体や共重合体等が使用される。

ピニル芳香單量体としては、下記式



式中、 $\text{R}_1$  は水素原子、低級(炭素数4以下の)アルキル基、或いはハロゲン原子であり、 $\text{R}_2$  は低級アルキル基、ハロゲン原子等の置換基であり、 $n$  はゼロを含む2以下の整数である。

で表わされる単量体、例えばステレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルステレン、 $\alpha$ -クロルステレン、ビニルキシレン等やビニルナフタレン等を挙げることができる。この中でも、ステレン、ビニルトルエンが好適である。

アクリル系単量体としては、下記式



式中、 $\text{R}_3$  は水素原子或いは低級アルキル基であり、 $\text{R}_4$  は水酸基、アルコキシ基、ヒ

ば、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等、他には無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等の他のエチレン系不飽和カルボン酸或いはそのエステル類や、酢酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルビリシン、ビニルビロリドン、ビニルエーテル類、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を挙げることもできる。

これらのビニル系重合体の分子量は3,000乃至は300,000、特に5,000乃至200,000の範囲にあるのが望ましい。

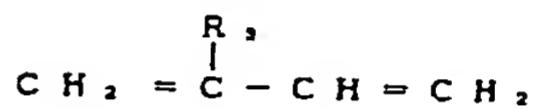
この一成分である。ナ-においては、上述したマグネタイトを定着用媒質と磁性材料粉末との合計量当り35乃至75重量%、特に40乃至70重量%の量で用いるのが望ましく、この定着用媒質中にマグネタイトを均一且つ一様に混練し、次いで粒状化して、一成分系乾式磁性現像剤とする。

現像剤成分の混練・粒状化に先立って、それ自体公知の現像剤の補助成分をそれ自体公知の処方

ドロキシアルコキシ基、アミノ基、或いはアミノアルコキシ基である。

で表わされるアクリル系単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-アミノプロピルアクリレート、3-N,N-ジエチルアミノプロピルアクリレート、アクリルアミド等を挙げることができる。

これらの単量体( a )或いは( b )と組合せで、或いは単独で使用される他の単量体としては、例えば下記式



式中、 $\text{R}_5$  は水素原子、低級アルキル基又はクロル原子である。

で表わされる共役ジオレフィン系単量体、例え

に従って配合し得る。例えば、現像剤の色調を改善するために、カーボンブラックの如き顔料や、アシッドバイオレットの如き染料を単独で或いは2種以上の組合せで、全体当り0.5乃至5重量%の量で使用できる。また、增量の目的で、炭酸カルシウム、微粉末ケイ酸等の充填剤を、全体当り20重量%迄の量で配合することができる。現像剤を熱ロールで定着する方式では、シリコーンオイル、低分子量オレフィン樹脂類、各種ワックス類等のオフセット防止剤を、全体当り2乃至15重量%の量で使用できる。また、現像剤を圧力ロールで定着する用途には、パラフィンワックス、各種動・植物ロウ、脂肪酸アミド等の圧力定着性賦与剤を全体当り5乃至30重量%の量で使用してもよい。

本発明は、正電荷像を現像するためのトナーとして特に有利であり、この目的のために、負電荷抑制剤、例えばクロム、鉄或いはコバルトを含有する錯塩アゾ染料を含有させるのがよい。

成形に当っては、前述した混練組成物を冷却し

た後、これを粉碎し、必要により篩分けすることにより得られる。勿論、不定形粒子の角取りを行うために、機械的な急速攪拌を行っても特に差支えない。一成分系磁性トナー粒子の粒度は、解像力等にも関連するが、一般に5乃至35ミクロンの範囲にあることが望ましい。

#### シリカ系添加剤

本発明に用いる疎水性シリカは、気相法シリカ、即ち塩化ケイ素の高温(火炎)加水分解法にから得られる微細シリカを、ジメチルジクロルシランのようなシラン類で処理し、表面のシラノールをオルガノシランで封鎖することにより得られる。このため、このシリカは通常の気相法シリカに比して高度に疎水性であり、トナー粒子に優れた耐湿性、保存性を与える。この疎水性シリカは5乃至50ミリミクロンの一次粒径と50乃至400m<sup>2</sup>/gの比表面積を有することが望ましい。本発明の目的に好適な疎水性シリカはTS-720(日本エアロジル社)の商品名で入手し得る。

合に際しては、必要十分ではあるが過度ではない攪拌混合を行うべきである。

例えば、オングミルやスーパー・ミキサー等の剪断力の大きい混合機は、シリカ系添加剤粒子のトナー粒子中への埋込みを生じるので、避けるべきである。また、シリカ系添加剤の凝聚粒子は適度に解碎されるが、混合物に圧縮力を及ぼすことも避けるべきであり、かかる見地から、ナウタミキサー、ヘンシェルミキサー等の混合機の使用が好ましい。必要な混合時間は、混合攪拌機の種類や、シリカ系添加剤粒子の凝聚の程度にも依存するが、例えばヘンシェルミキサーの場合、0.5乃至1.5分程度の混合が望ましい。勿論、任意の攪拌機について、混合時間とトナー付着シリカ粒子径及び面積被覆率との関係をはじめ実験的に求めておくことにより、最適の混合時間を設定することができる。

用いるシリカ系添加剤の配合量は、設定する被覆面積率にも依存するが、一般に磁性トナー当り0.5乃至5重量%、特に1乃至3重量%の範囲が

上述した疎水性シリカと組合せて使用する親水性シリカとしては、通常の気相法シリカの内種々のグレードのものを使用でき、例えばシリカ单味から成るものその他に、シリカを主体とし、少量のアルミナを含む気相法シリカ(例えばエアロジルMOX80、MOX170、COK84等)を用いることもできる。気相法シリカの好適なものは5乃至50ミリミクロンの一次粒径と50乃至400m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する。この親水性シリカは前述した疎水性シリカに比してより導電性であり、20℃及び60%RHで測定した体積抵抗が10<sup>13</sup>Ω-cm以下である。疎水性シリカと親水性シリカ等とは、一般に9:1乃至1:9、特に6:1乃至1:6、もっとも好適には5:1乃至1:5の重量比で用いるのがよい。

#### 現像剤

本発明の一成分系磁性現像剤は、上述した磁性トナーとシリカ系添加剤とを、トナー付着シリカ粒子の粒径及び面積被覆率が前記範囲となるよう攪拌混合することにより製造されるが、攪拌混

適当である。本発明の一成分系磁性現像剤は、マグネット内蔵現像スリーブ上に供給して、該現像剤の磁気ブラシを形成し、この磁気ブラシを感光体表面に近接乃至接触せしめて、その表面の電荷像を現像するのに使用することができる。近接現像の場合には、現像スリーブと感光体との間に振動電界(交番電界)を印加するのがよく、また倍擦現像の場合には、両者の間にバイアス電界を印加するのがよい。

#### (発明の効果)

本発明によれば、微粒子シリカ添加剤と、トナー粒子との摩擦帶電や流動性向上に最も効果的に作用する分散状態乃至分散構造でトナー粒子表面に存在させることができ、その結果として一成分磁性現像で、トナーの帶電性やその安定性更にはトナーの流動性を向上させ、高濃度のトナー画像を安定して形成することができる。

#### (実施例)

##### 【実施例1】

スチレン-アクリル共重合体

100重量部

(三井東圧社製、CPR600B)

マグネタイト (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 70重量部

(チタン工業社製、BL220)

低分子量ポリプロピレン 3重量部

(三洋化成社製、ビスコール550P)

負電荷抑制剤 3重量部

(オリエント化学社製、ポントロンS-34)

上記成分をヘンシェルミキサーにて混合後、二軸押出し機を用いて溶融混練を行った。冷却後、ロートブレックスで粗粉碎し、さらにジェットミルを用いて微粉再を行った。次いで、アルビニ分級機で風力分級を行い、粒径5～35μmの磁性トナーを得た。

得られたトナー全重量に対して、疎水性シリカ（日本エロジル製、TS-720）0.5重量%と親水性シリカ（日本エロジル製、R-805）0.5重量%を加え、ヘンシェルミキサーを用いて60秒間混合を行い、本発明の磁性現像剤を作製した。

そして、得られた磁性現像剤におけるトナー粒

を5分間回転させ、そのときの落下量を調べた。ここで、現像剤の落下量が多いほど流動性に優れていることを示している。この結果を第1表に示す。

#### [比較例1]

実施例1において、磁性トナーとシリカ系添加剤との混合を、60秒間行うのに代えて10秒間行った以外は実施例1と同様にして、現像剤を作製し、シリカ系添加剤の平均粒径と面積被覆率を求めるとともに、各種評価試験を行った。その結果を第1表に示す。

#### [比較例2]

実施例1において、磁性トナーとシリカ系添加剤との混合を、60秒間行うのに代えて180秒間行った以外は実施例1と同様にして、現像剤を作製し、シリカ系添加剤の平均粒径と面積被覆率を求めるとともに、各種評価試験を行った。その結果を第1表に示す。

子に付着したシリカ系添加剤の、平均粒径とトナー粒子への面積被覆率を求めた。平均粒径は、走査型電子顕微鏡により実測した値である。また面積被覆率は、走査型電子顕微鏡を用いて、トナーの投影面積と、シリカの投影面積および粒子個数を測定し、式(1)により計算して求めた値である。これらの結果を第1表に示す。

次に、この磁性現像剤を用いて、レーザープリンター（三日工業社製、LWX-2）により画像形成を行い、画像濃度を測定した。画像濃度の測定は、反射濃度計（東京電色社製）にて行った。この結果を第1表に示す。

また、摩擦帯電量は、磁性現像剤とキャリヤとをトナー濃度5%で、1分間混合攪拌した後、プローオフ帯電量測定装置を用いて測定を行った。

さらに現像剤の流動性の評価を次のような方法により行った。現像剤20gを第3図に示す落下量試験機1に投入し、ローレット加工が施された金属製ローラー2（直径20mm、長さ135mm）

平均粒径 (nm)	面積被覆率 (%)	帶電量 (μC/g)	面積被覆率 (%)			落下量 (g/5分)
			実施例1	比較例1	比較例2	
70	29	4.4	1.36	8.27	7.92	7.0
120	52	7.6	1.25	1.23	1.21	7.0

第1表

第1表から明らかなように、実施例1の現像剤は、流動性に優れ、高濃度の画像が得られた。

これに対して、シリカ系添加剤の平均粒径が100nmより大きく且つ面積被覆率が30%を越える比較例1の現像剤は、流動性に劣るとともに、帶電量が高すぎて、得られた画像は画像濃度の低いものであった。

また、面積被覆率が3%より小さい比較例2の現像剤は、流動性に劣るとともに、帶電量が低く、画像濃度が低かった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による一成分系磁性現像剤の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真であり、

第2図は、シリカ系添加剤がトナー粒子中に埋め込まれた一成分系磁性現像剤の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真であり、

第3図は、現像剤の落下量測定装置である。

第1図



第2図



第3図

